

COMPORTAMENTO DOS ESTADOS ELETRÔNICOS EM PONTOS QUÂNTICOS DE CdSe

Welberth Ferreira

Universidade Estadual do Maranhão-UEMA, Cidade Universitária Paulo VI, caixa postal 09, Tiritirical, CEP: 65055-970, São Luis - Maranhão – Brasil, e-mail: welberth@fc.up.pt

RESUMO

O cálculo das propriedades eletrônicas dos pontos quânticos elipsoidais em relação baseia-se na aproximação de massa efetiva enquanto as propriedades ópticas são obtidas a partir da regra de ouro de Fermi. Os resultados mostram que as deformações elipsoidais alteram fortemente as propriedades eletrônicas dos pontos quânticos elipsoidais em relação aos pontos quânticos esféricos. Apresentamos neste trabalho um modelo teórico que comprova que as variações podem alterar fortemente os espectros de emissão e absorção de pontos quânticos de CdSe.

Palavras-chave: pontos quânticos elipsoidais de CdSe, regra de ouro de Fermi

ABSTRACT

BOHAVIOUR OF ELECTRONIC STATE IN CdSe QUANTUM DOTS

The physical model is based on the effective mass approximation and the optical properties are obtained with the help of Fermi's golden rule. Our results show that the electronic properties of ellipsoidal quantum dots are very different in comparison to spherical quantum dots. In this work, we demonstrate that these modifications strongly affect the absorption and emission spectra of CdSe quantum dots.

Keywords: Ellipsoidal CdSe quantum dots, Fermi's golden rule

INTRODUÇÃO

As propriedades estruturais e eletrônicas dos compostos formados por átomos das colunas II e VI da tabela periódica (compostos II-VI) e suas superfícies estão sendo objetos de intensas pesquisas devido ao enorme potencial tecnológico apresentado por estes compostos, o CdSe é um exemplo dos mesmos.

Em geral, o Cádmio (Cd) é encontrado na natureza em pequenas quantidades associado a minerais de metais como zinco, cobre e chumbo. O Cd e seus compostos são materiais tóxicos. No Brasil não há produção desse metal. Esse metal tem a propriedade de absorver os nêutrons lentos e, por isso, é utilizado em reatores nucleares. Funde a 320,9 °C e o seu ponto de ebulição situa-se em torno de 767 °C. Apesar de termos conhecimento dos valores do ponto de ebulição e fusão não temos o valor de sua temperatura crítica (temperatura acima da qual não conseguimos liquefazer um gás com aumento da pressão).

Os minerais de Selênio (Se) são poucos e raros. No passado, era obtido a partir de poeiras resultantes do processamento de minérios de sulfeto de cobre. Atualmente, a maior parte do selênio é encontrada no metal anódico das refinarias de cobre eletrolítico (ANDRADE, 1997). O Se é praticamente atóxico, mas compostos como seleneto de hidrogênio e outros são extremamente venenosos. Encontra-se muito difundido pela crosta terrestre sob a forma de selenetos. Os principais produtores de selênio são os EUA e o Canadá, seguidos do Japão, Suécia e Zâmbia. O Se livre é encontrado nos resíduos de combustão das

piritas, durante a preparação do ácido sulfúrico. Este elemento encontra-se sob diversas formas alotrópicas, podendo ser amorfo, monoclinico vermelho (em duas formas, alfa e beta) e hexagonal cinza (a mais estável à temperatura ambiente). No estado amorfo é mau condutor de eletricidade, enquanto no estado cristalino é um excelente fotocondutor (DIJKEN *et al.*, 2000). Devido à sua propriedade fotocondutora no estado cristalino, é usado em fotocélulas. Além disso, é utilizado em materiais eletrônicos como retificador (conversores de corrente alternada para corrente contínua).

O CdSe é um importante material da família de compostos II-VI devido a sua alta fotosensibilidade (MADELUNG, 1982), o que o torna útil para aplicações em dispositivos fotovoltaicos. De maneira geral, esta utilidade é apresentada por todos os compostos II-VI baseados em Cd (BIRKMIRE *et al.*, 1997; SITES *et al.*, 1999). Por exemplo, já foram construídas células solares baseadas em CdTe que tem uma eficiência que ultrapassa 15% (BRITT e FERREKIDES, 1993). O CdSe possui um gap direto ($E_G = 1.76$ eV) e pode ser encontrado principalmente em dois tipos de estruturas cristalinas: cúbica (zincoblenda) e hexagonal (wurtzita), embora haja relatos da existência de outros politipos (SHALIMOVA, *et al.* 1970). Medidas de raios X mostram que os parâmetros de rede hexagonal são $a = 4.3$ Å e $c = 7.02$ Å, enquanto para a rede cúbica tem-se $a = 6.052$ Å (MADELUNG, 1982). Vale ressaltar que a fase hexagonal do CdSe é muito mais investigada, e pouco ainda se sabe sobre a fase cúbica.

Neste trabalho investigaremos os estados eletrônicos e o efeito da deformação em

pontos quânticos de CdSe. O espectro de absorção e a força do oscilador é apresentado para este material apresentando uma forte dependência com o raio elipsoidal.

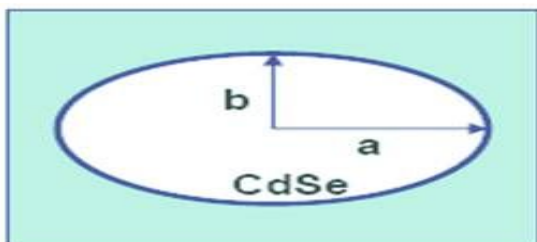
MODELO FÍSICO

A equação de Schrödinger que descreve a estrutura eletrônica de um par e-h confinado tridimensionalmente em um ponto quântico é dada por:

$$H_{e-h} \Psi(r_e, r_h) = E_T \Psi(r_e, r_h) \quad (I)$$

Na equação $I, \Psi(r_e, r_h)$ e E_T representam a função de onda e a energia total do par e-h, enquanto $(m_i(r_i))$ e $(V_i(r_i))$ ($i=e,h$) descrevem a dependência em relação à posição da massa efetiva e do potencial de confinamento para elétrons e buracos, respectivamente.

O volume de um elipsóide é dado por $4/3\pi (abc)$. Portanto, nas situações em que $a=b=c$, o ponto quântico assume o formato esférico. Qualquer outra combinação destes raios resulta em pontos elipsoidais. Uma representação esquemática de uma elipse e seus raios de curvatura é mostrada na Fig. 1. Assim, uma simples variação destes parâmetros possibilita a investigação de pontos quânticos com diferentes topologias. Como já demonstrado experimentalmente, a geometria elipsoidal é fundamental para a polarização da luz emitida por pontos



quânticos de CdSe (CANTELE *et al.*, 2001).

Figura 1. Representação esquemática bidimensional de uma elipse e seus raios de curvatura.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Um dos fatores mais importante na estrutura eletrônica de pontos quânticos é o seu formato. Inicialmente, será investigada o efeito de deformações elipsoidais em comparação com o formato esférico em pontos quânticos de CdSe. Para isso, define-se o parâmetro de excentricidade $\beta = a/b$. Além disso, este trabalho concentra-se somente nos casos em que $a=b=c$ e $a \neq b=c$, de tal maneira que sempre haverá simetria cilíndrica em relação ao eixo perpendicular ao plano yz. Devido ao fato do tamanho, volume e formato dos pontos quânticos serem controlados por parâmetros cinéticos durante uma reação química, alguns casos específicos de deformação elipsoidal serão utilizados para efeito de comparação: (i) com variação de volume e (ii) volume constante. A representação esquemática destas deformações é mostrada na Fig 2.

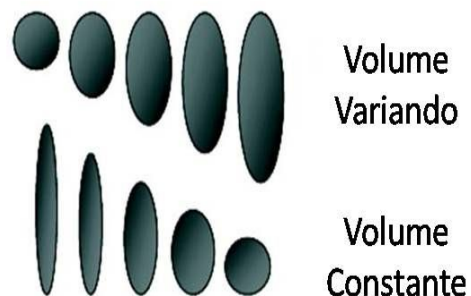
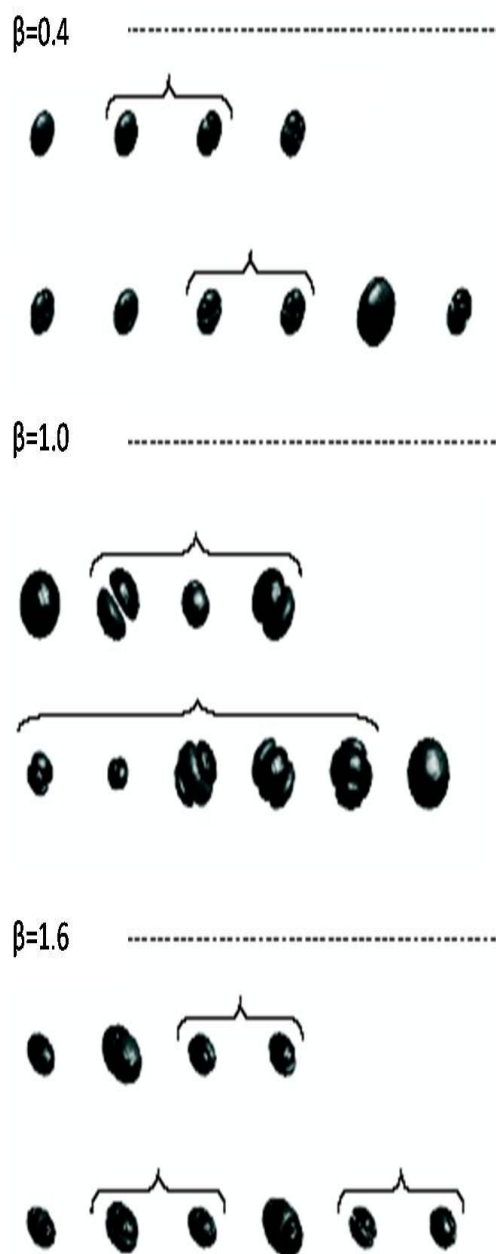


Figura 2. Representação esquemática das deformações elipsoidais para variação de volume e com volume constante.



A Fig. 3 compara os orbitais eletrônicos de pontos elipsoidais com diferentes excentricidades. Para $\beta=0.4$, o formato do ponto quântico assemelha-se à uma esfera Figura 3. Funções de onda dos 10 primeiros estados eletrônicos (da esquerda para direita) em pontos quânticos elipsoidais com excentricidades $\beta=0.4, 1.0, 1.6$. Os estados degenerados estão agrupadas com chaves.

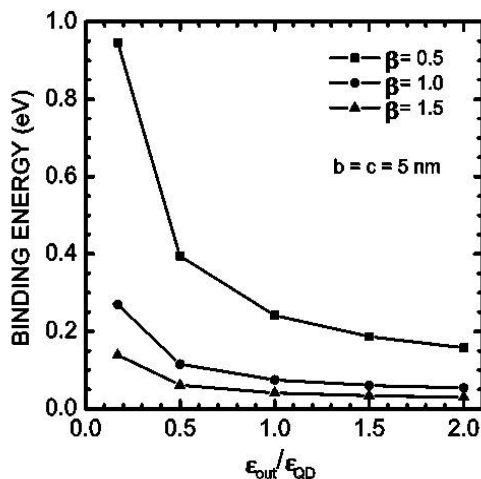
achatada. Para $\beta=1.0$, o ponto quântico é esférico e para $\beta=1.6$ o ponto quântico

tem a aparência de um *charuto*. Tais geometrias de confinamento impõem condições de contorno às funções de onda de tal maneira que seus estados confinados e esquemas de degenerescências são bastante diferentes. Estas modificações são responsáveis, como será demonstrado mais adiante, por regras de transição e respostas ópticas diferentes dependendo da excentricidade dos pontos quânticos.

O modelo físico, anteriormente mencionado, possui a habilidade de levar em conta a diferença entre as constantes dielétricas no interior e exterior do ponto quântico. A investigação do papel do meio externo aos pontos quânticos é importante pois os pontos quânticos coloidais podem ser sintetizados e imersos em diferentes meios dielétricos. A Fig. 4 mostra a energia de ligação em função da razão entre as constantes dielétricas externa e interna para pontos quânticos com diferentes excentricidades. Esta figura mostra que o papel da constante dielétrica do meio externo em relação à do ponto quântico é de grande importância para o entendimento da estrutura dos mesmos. Para $\epsilon_{out}/\epsilon_{QD} < 1$, a energia de ligação cresce muito à medida que $\epsilon_{out} \rightarrow 1$, podendo atingir valores da ordem de 1-eV para pontos quânticos bem pequenos. Fisicamente, a diferença de constante dielétrica pode ser compreendido através do modelo de carga imagem. Neste modelo, uma carga confinada em um meio cuja constante dielétrica é diferente da constante dielétrica do meio externo *induz* neste o surgimento de cargas imagem cujo sinal depende da relação entre as mesmas (WANG *et al.*, 1996.). Estas cargas imagem interagem com as cargas reais

confinadas e alteram as energia individuais e de ligação.

A palavra *induz* foi propositadamente escrita de maneira diferenciada porque as cargas imagem de fato não existem, elas são uma abstração que ajuda no entendimento do problema. Vale ressaltar que, embora nosso modelo seja capaz de capturar a diferença de constantes dielétricas entre o meio interno e externo ao ponto quântico, ele não leva em conta as auto-interações entre cargas reais e suas imagens. Contudo, estas correções Figura 4. Dependência da energia de ligação em relação a recominação das transições $E_{e,n} \rightarrow E_{h,n}$ ($n=0,1,2,3$) em relação à razão entre as



constantes dielétricas externa e interna para pontos quânticos com excentricidades $\beta = 0.5, 1.0, 1.5$ ($b=c=5 \text{ nm}$).

não são tão importantes para a determinação de energia de ligação E_B ,

mas somente das energias individuais devido ao confinamento quântico dos portadores E_i ($i=e,h$), e conseqüentemente da energia total do éxciton $E_T = E_G + E_e + E_h - E_B$. Para maiores detalhes da constante dielétrica nas auto-energias dos portadores confinados, veja a referência Wang *et al.* (1996).

Discutimos anteriormente que a quebra da simetria esférica causa modificações no espectro eletrônico e no esquema de degenerescências. Em particular, a configuração geométrica das funções de onda também são fortemente afetadas pelas deformações elipsoidais. Devido a este fato, espera-se que as propriedades ópticas também o sejam, pois as funções de onda afetam diretamente as força de oscilador das transições eletrônicas intrabanda e interbanda. Vale lembrar que estas expressões foram deduzidas utilizando a aproximação da massa efetiva. As forças de oscilador interbanda são mostradas nas Figs. 5 para várias configurações de excentricidade dos pontos quânticos. Chama-se atenção para o fato de que foram calculados 20 estados nas bandas de valência e condução e os pontos nas Figuras 5 representam as forças de oscilador para todas as transições possíveis, resultando em $20 \times 20 = 400$ transições interbanda. Mesmo tratando-se de um grande número de transições nos dois casos, apenas uma pequena fração delas é permitida, como mostra a Fig. 5.

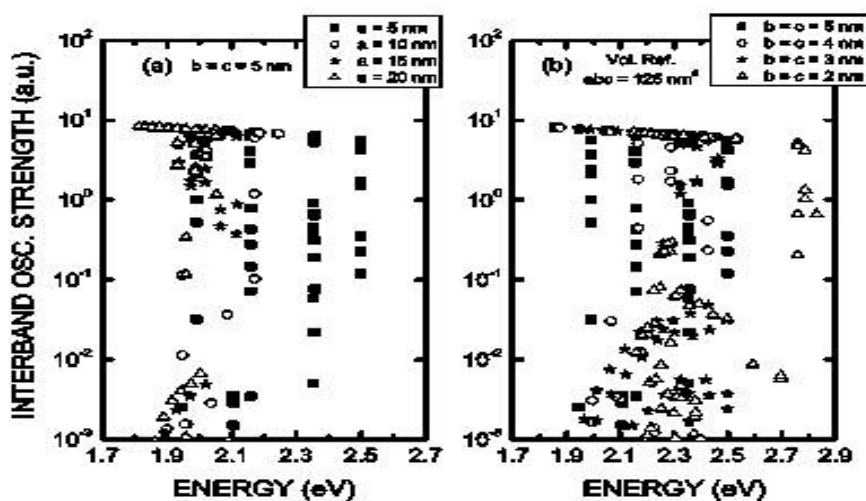


Figura 5. Força de oscilador para transições interbanda em pontos quânticos elipsoidais com (a) variação de volume e (b) volume constante. No caso (a), os raios $b = c = 5\text{ nm}$ são mantidos fixos, enquanto no caso (b) os raios b e c assumem valores 5 ($\beta=1$), 4 ($\beta=1.95$), 3 ($\beta=4.63$) e 2 nm ($\beta=15.63$). O volume de referência é dado pela elipse com raios $a=b=c=5\text{ nm}$.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, nós descrevemos o trabalho do desvio da forma esférica nos níveis energéticos e verificamos que a quebra da geometria esférica impõe novas condições de confinamento que modificam drasticamente a simetria dos orbitais e conseqüentemente as propriedades ópticas.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pelo Programa Alban, the European Union Program of High Level Scholarships for Latin America (scholarship no. E06D100894BR).

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, M.; SZAPIRO, M. Indústria do Cobre. Rel. BNDES, 1997.
- BIRKMIRE, R. W.; ESER E. Frontiers in photovoltaic material and devices. *Annual Review Materials Science*, v. 27, p. 625-653, 1997.
- BRITT, J.; FERKIDES, C. Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency. *Applied Physic Letter*, v.62, p. 2851-2852, 1993.
- CANTELE, G.; NINNO, D.; IADONISI, G. Calculation of infrared optical transitions in semiconductor ellipsoidal quantum dots. *Nano Letter*, v.1, p. 121, 2001.

- DIJKEN, A. V.; Meulenkaap, Eric A., Vanmaekelbergh, D.; and Meijerink, A. The kinetics of the radiative and nonradiative processes in nanocrystalline ZnO particles upon photoexcitation. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, p. 1715, 2000.
- MADELUNG, O. Semiconductors: Basic Data. [S.l.]: Berlin, 1982.
- SITES, J. R.; Compaan1, A. D.; Birkmire, R. W.; Ferekides, C. S.; Fahrenbruch, A. L. In: Proceedings of Workshop of Basic Research Opportunities in Photovoltaics, 1999.
- SHALIMOVA, K. V.; BOTNEV, A. F.; KRISTALLOGR, K. R. *Applied Physic Letter*, v.15, p. 324, 1970.
- WANG, Lin-Wang; ZUNGER, A. Pseudopotential-based multiband and k.p. method for ~250,000-atom nanostructure systems. *Physical Review B*, v.53, p. 9579, 1996.